UNIVERSITE MOHAMED 1ER
DEPARTEMENT DE CHIMIE
FACULTE DES SCIENCES

ANNEE UNIVERSITAIRE 2015-2016
FILIERE : SMPC S4
CRISTALLOGRAPHIE I ET CRISTALLOCHIMIE

EXAMEN
SESSION DE RATTRAPAGE (1H 30mn)

****

EXERCICE I

1) Rangées Cristallographiques et Plans Réticulaires

a) Donner les indices des rangés R_1, R_2, R_3 et R_4 :	**b)** Donner les indices de Miller des plans P_1, P_2, P_3 et P_4 :

2) On se propose d'étudier un cristal métallique M présentant une structure cubique centrée, avec un paramètre de maille a = 2,90 A°.

a) Représenter la maille élémentaire et sa projection sur le plan (110). Donner les coordonnées réduites des atomes.

b) Quelle est la distance entre un atome et son premier voisin ? De combien de « premiers voisins » chaque atome est-il entouré ?

c) Quelle est la distance entre un atome et son second voisin ? De combien de « seconds voisins » chaque atome est-il entouré ?

d) Déterminer le rayon métallique R (A°), puis calculer la compacité de cette structure.

e) Préciser la position des sites d'insertion octaédriques (▲). Donner le nombre et les coordonnées réduites de ces sites, puis calculer le rayon maximal des atomes qui peuvent s'y loger.

3) On considère cette fois-ci un autre cristal métallique M' présentant une structure hexagonale compacte (qu'on admettra idéale), ayant pour paramètres de maille a et c.

a) Représenter la maille élémentaire (pseudo-maille) de cette structure.

b) Montrer que le rapport $c / a = \sqrt{8}/\sqrt{3} = 1,63$.

c) Calculer la compacité de la structure.

d) Sachant que la masse volumique du métal M' : $\rho = 1,7\ g/cm^3$, en déduire la valeur du rayon atomique de ce métal : R' (A°).

On donne : Masse molaire du métal M' =24 g/mol, Nombre d'Avogadro $N_A = 6.10^{23}$.

Scanned by CamScanner

4) On bombarde un cristal métallique de structure cubique par un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ = 1,54 A°. On observe un faisceau diffracté au premier ordre (n=1), sous un angle θ= 39,2° pour les plans réticulaires (311).

a) Calculer le paramètre de maille a du métal étudié.

b) Retrouver cette valeur, sachant que ce métal cristallise dans le réseau cubique à faces centrées et que le rayon atomique R = 1,43 A°.

EXERCICE II

Le sulfure de Zinc ZnS, présente deux variétés allotropiques : la blende de symétrie cubique et la wurtzite de symétrie hexagonale.

Données	ZnS blende	ZnS wurtzite
Paramètres de maille	a = 5,41 A°	a = 3,836 A° c = 6,277 A°
Coordonnées réduites	S^{2-} : (0 0 0), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2), Zn^{2+} : (1/4 1/4 1/4), (3/4 3/4 1/4), (1/4 3/4 3/4), (3/4 1/4 3/4)	S^{2-} : (0 0 0), (2/3 1/3 1/2) Zn^{2+} : (0 0 3/8), (2/3 1/3 7/8)
Masses molaires	Zn: 65.37g/mole ;	S: 32.06 g/mole

1. Pour chacune de ces deux variétés :
   a. représenter soigneusement la maille élémentaire, et donner sa projection sur le plan (xoy). (Utiliser la pseudo-maille pour représenter la wurtzite).
   b. Donner la nature et le pourcentage des sites occupés. Quelle est la coordinence des ions Zn^{2+} et S^{2-} ?
   c. Calculer le nombre de motifs par maille (détailler le calcul). Calculer la masse volumique ρ (g/cm^3). Commenter.

EXERCICE III

1. En utilisant le cycle de Born-Haber, déterminer l'énergie réticulaire Erét (Kcal/mol) de l'oxyde de Zinc (ZnO).
2. Définir l'énergie réticulaire, et monter que son expression selon le modèle Born-Mayer s'écrit :

$$E_{rét.} = -\frac{Z^+Z^-e^2 M N}{4\pi\varepsilon_0 r_0}(1 - 1/(Kr_0))$$

3. Calculer la valeur de la Quantité (Kr_0) dans le cas de ZnO.

Données :

Masses molaires des éléments : M (Zn) = 65,37 , M (O) = 16,0 g/mol ;
Rayons ioniques de Zn^{2+} et de O^{2-} sont respectivement : r^+ = 0,60 A° et r^- = 1,38 A°.
Constante de Madelung M = 1,64 ; $e^2N / 4\pi \varepsilon_0$ = 332 Kcal A° /mole.

Enthalpie de formation de ZnO(s)	$\Delta H°_{for}$ (ZnO(s))	= - 83,5	Kcal/mole
Energie de fusion de Zn(s)	E_{fus} (Zn(s))	= 1,60	Kcal/mole
Energie de vaporisation de Zn	E_{vap} (Zn(l))	= 27,49	Kcal/mole
Energie de 1ère ionisation de Zn	EI_1 (Zn)	= 223,5	Kcal/mole
Energie de 2ème ionisation de Zn	EI_2 (Zn)	= 414,5	Kcal/mole
Energie de Dissociation O_2	ED (O_2)	= 118,4	Kcal/mole
Affinité électronique de O pour 2é : $O + 2é \longrightarrow O^{2-}$	AE (O_2)	= 151,5	Kcal/mole

Scanned by CamScanner

UNIVERSITE MOHAMED 1ER
DEPARTEMENT DE CHIMIE
FACULTE DES SCIENCES

ANNEE UNIVERSITAIRE 2015-2016
FILIERE : SMPC S4
CRISTALLOGRAPHIE I ET CRISTALLOCHIMIE

CORRIGÉ EXAMEN - SESSION DE RATTRAPAGE

****

EXERCICE I (10 points)

1) Rangées Cristallographiques et de Plans Réticulaires

a) Indexer les rangées cristallographiques suivantes R_1, R_2, R_3et R_4 :

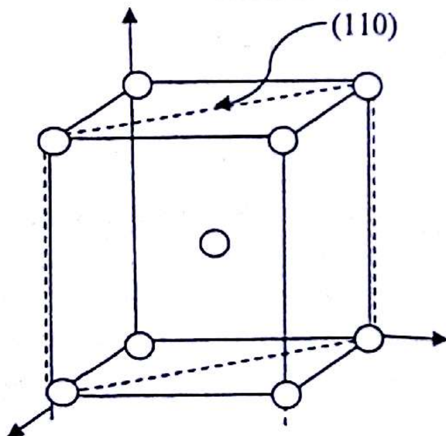
Rangées Ri	R1	R2	R3	R4
[u v w]	$[\bar{2}10]$ ou $[2\bar{1}0]$	[332] ou $[\bar{3}\bar{3}\bar{2}]$	$[\bar{5}20]$ ou $[5\bar{2}0]$	$[43\bar{2}]$ ou $[\bar{4}\bar{3}2]$

b) Indexer les plans réticulaires suivants P_1, P_2, P_3 et P_4 :

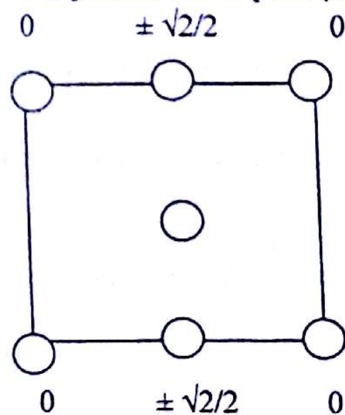
Plans Pi	P1	P2	P3	P4
(hkl)	(342)	(021)	$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	(612)

2) Structure Cubique Centrée (CC)

a) Représentation de la maille élémentaire



Projection sur le plan (110)



Coordonnées réduites : (0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 1/2)

b) Premiers voisins

distance entre un atome et son premier voisin : $d_1 = a\sqrt{3}/2 = 2{,}51$ A°	Chaque atome est entouré de 8 premiers voisins

Scanned by CamScanner

c) Seconds voisins

distance entre un atome et son second voisin : $d_2 = a = 2{,}90$ A°.	Chaque atome est entouré de 6 seconds voisins

d) Rayon métallique et compacité

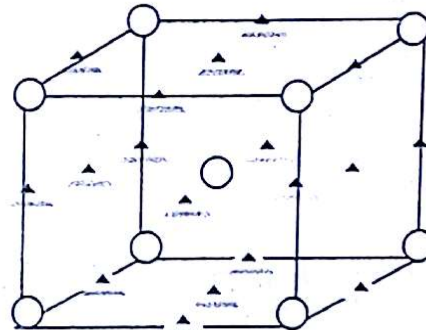
Rayon métallique	Compacité
Dans une maille CC, les atomes sont tangents selon la diagonale du cube : $4\,R = a\sqrt{3}$ $\Longrightarrow$ **R = 1,256 A°**	$C = z \times 4/3\ \pi \times R^3 / a^3$ Avec $z = 2$ et $4R = a\sqrt{3}$ $\Longrightarrow$ **$C = \pi\sqrt{3}/8 = 0{,}68$**

e) Sites d'insertion octaédriques ▲

Les sites octa[6] se trouvent :

- ✓ au milieu des faces : 6x1/2 = 3
- ✓ au milieu des arêtes : 12 x 1/4 = 3 ;
  Au total, il ya soit 6 sites octa[6] / maille

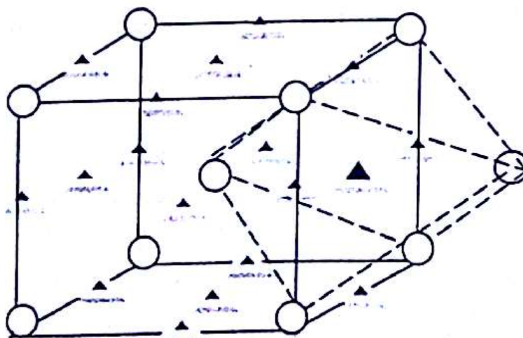
Coordonnées réduites :
(1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2),
(1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0), (0, 0, 1/2).



Rayon maximum des sites octaédriques :

Il s'agit d'octaèdre irrégulier aplati: 2 atomes à a/2 et 4 atomes à $a\sqrt{2}/2$.
La plus petite distance est a/2.
Soit $R_{oct} + R = a / 2$; avec $a = 4\,R/\sqrt{3}$
$\Longrightarrow R_{oct} = 2R/\sqrt{3} - R = R\,(2/\sqrt{3} - 1) = 0{,}155 \times R = 0{,}195$ A°

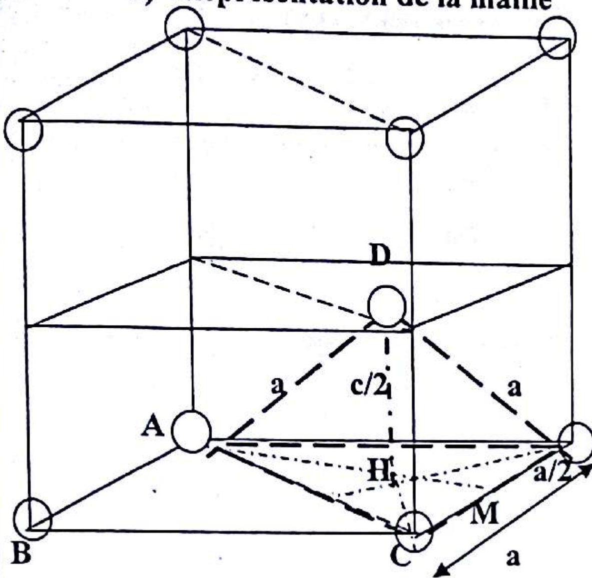
$R_{oct} = 0{,}195$ A°



Scanned by CamScanner

3) Structure Hexagonale Compacte (HC)

a) Représentation de la maille



b) c /a = √8/√3 =1,63 ?

(AHD) Triangle rectangle en H

$AH^2 + HD^2 = AD^2$

$AH^2 + (c/2)^2 = a^2$

AH^2 ? $AH = 2/3\ AM$; $AH^2 = (2/3\ AM)^2$

(AMC) Triangle rectangle en M :

$AM^2 + MC^2 = AC^2$;

$AM^2 + (a/2)^2 = a^2 \Longrightarrow AM^2 = 3/4\ a^2$

$AH^2 = (2/3\ AM)^2 = a^2/3$

Donc : $AH^2 + (c/2)^2 = a^2 \Longleftrightarrow a^2/3 + (c/2)^2 = a^2$

$(c/2)^2 = a^2 - a^2/3 = 2/3\ a^2 \Longleftrightarrow (c/a)^2 = 8/3$

$\Longleftrightarrow$ **$c/a = \sqrt{8}/\sqrt{3} = 1{,}63$**

c) Compacité :

$$C = \frac{z \times (4/3)\pi R^3}{a^2c \cdot \sqrt{3}/2} = \frac{2 \times (4/3)\pi R^3}{a^3\sqrt{2}}$$

Avec R = a / 2

$$\Longrightarrow C = \frac{z \times (4/3)\pi R^3}{a^2c \cdot \sqrt{3}/2} = \frac{2 \times (4/3)\pi R^3}{a^3\sqrt{2}}$$

$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0{,}74$$

⇨ **C = 0,74**

d) Calcul du rayon R'

La masse volumique du métal M' :

$\rho = z\ M_{(M')} / N\ V = z\ M_{(M')} / N\ c\ a^2 \sqrt{3}/2$

$= z\ M_{(M')} / N\ a^3 \sqrt{2}$

$\Longleftrightarrow a^3 = z\ M_{(M')} / \rho\ N\sqrt{2}$

R' = a / 2

$$= \frac{\sqrt[3]{(2 \times 24) / 1{,}7\ 10^{-24} \times 6.02\ 10^{23} \times \sqrt{2})}}{2}$$

= 1,65 A°.

⇨ **R' = 1,61 A°.**

4) Diffraction des RX (relation de Bragg)

a) Paramètre a de maille

Système cubique ⟹ La distance interéticulaire : $d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$

$d_{311} = a / \sqrt{11}$

$a = d_{311}\sqrt{11}$

Selon la loi de Bragg : $2.d_{hkl}.\sin(\theta) = \lambda$, on aboutit à : $d_{311} = 1{,}54 / 2.\sin(39{,}5) = 1{,}21$.

Donc $a = d_{311}\sqrt{11} = 1{,}21 \times 3{,}316 = 4$

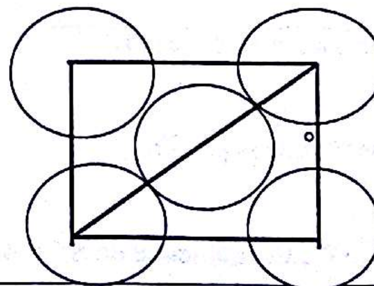
⟹ **a = 4 A°**

b) Paramètre a de la maille de l'aluminium

Dans la structure CFC, la tangence des atomes se fait suivant la diagonale de la face du cube : $4R = a\sqrt{2}$

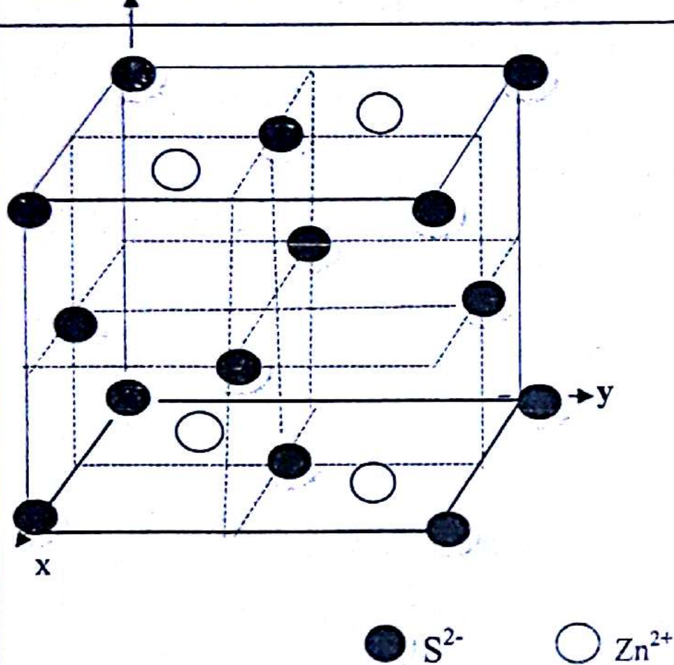
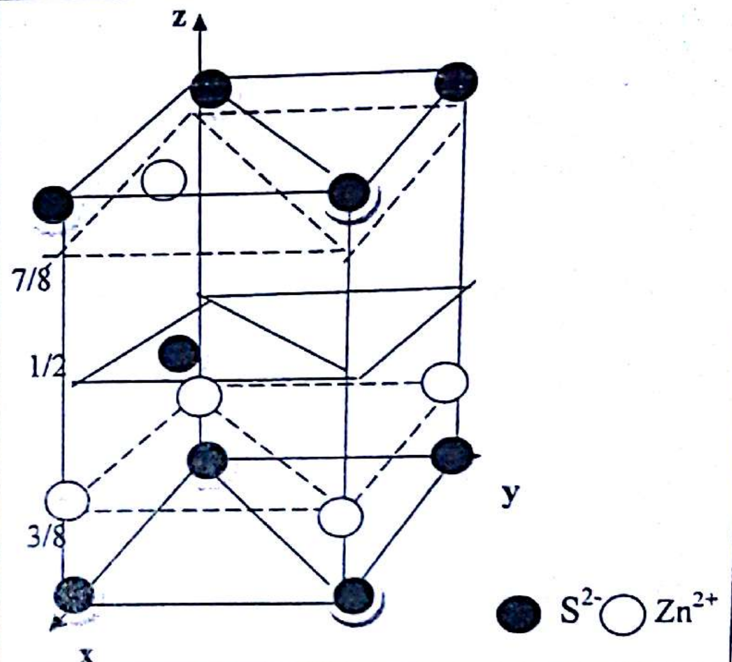
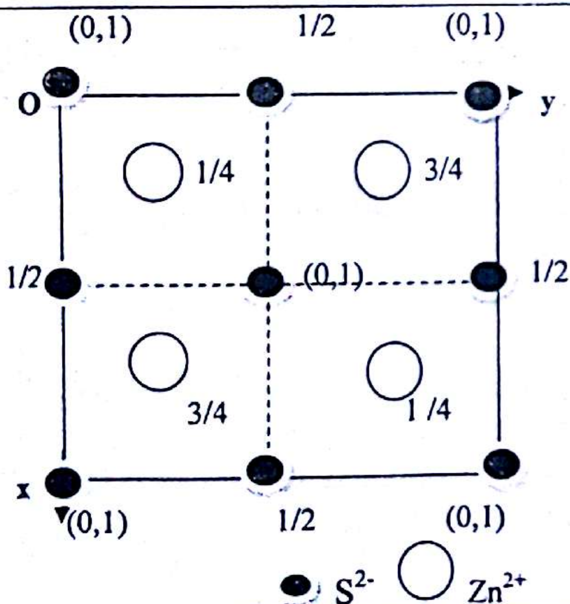
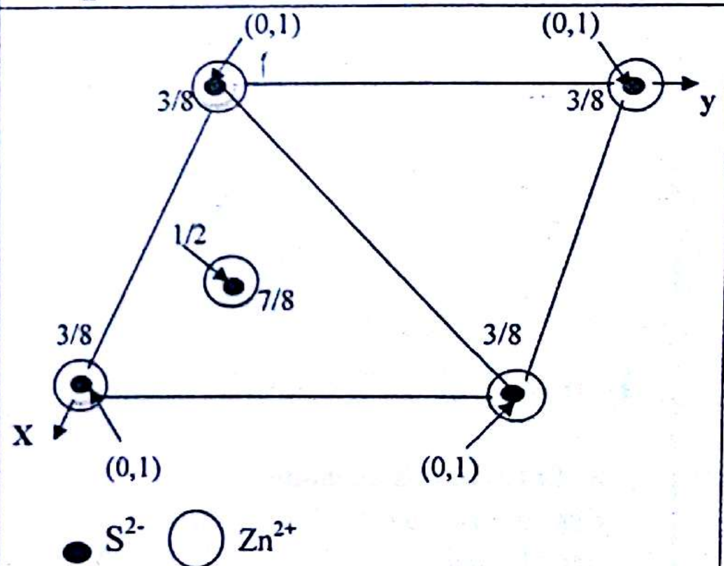
Donc $a = 4R/\sqrt{2} = 4$ A°

⟹ **a = 4 A°**



Scanned by CamScanner

EXERCICE II (06,5 points)

<table>
<tr><td colspan="2">1. Représentation de la maille cristalline et de sa projection sur le plan (xoy).</td></tr>
<tr><td>Pour ZnS blende:</td><td>Pour ZnS wurtzite :</td></tr>
<tr><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td></tr>
<tr><td>Pour ZnS blende:</td><td>Pour ZnS wurtzite :</td></tr>
<tr><td>- les sites occupés par Zn sont tétraédrique [4].

- 50% des sites [4] sont occupés par Zn.

- Coordinence de Zn^{2+} =4 ; Coordinence de S^{2-} = 4</td><td>- les sites occupés par Zn sont tétraédrique [4].

- 50% des sites [4] sont occupés par Zn.

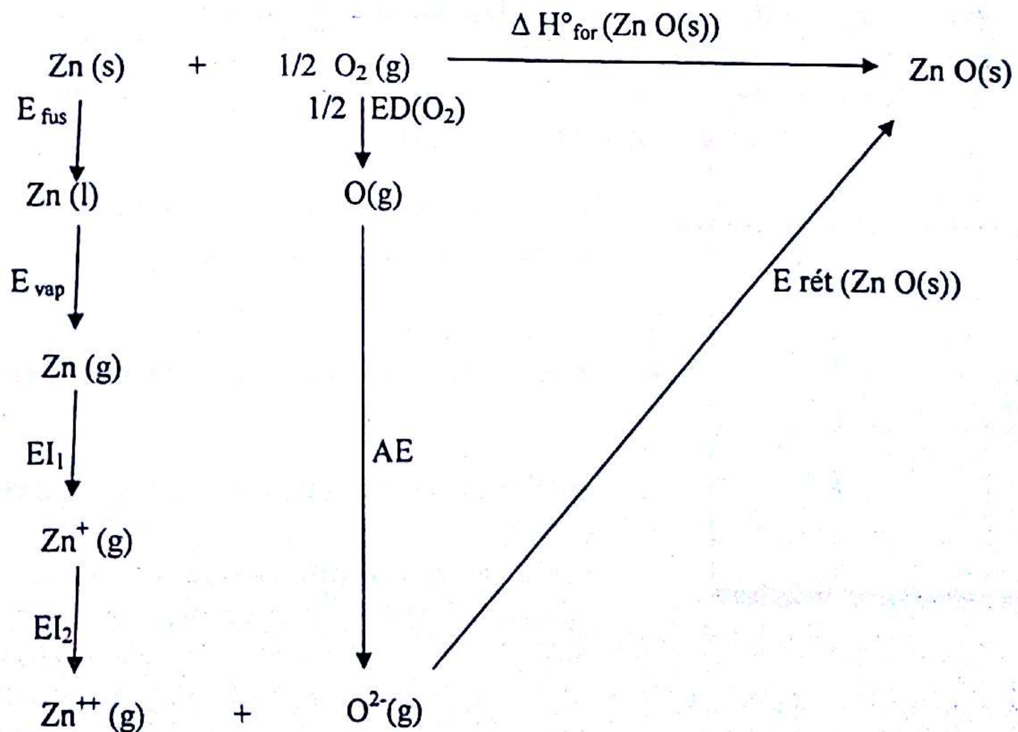
- Coordinence de Zn^{2+} =4 ; Coordinence de S^{2-} = 4</td></tr>
</table>

Scanned by CamScanner

2. Nombre de motifs par maille	
Pour ZnS blende: S^{2-} : 8 x 1/8 + 6 x 1/2 = 4 ; Zn^{2+} : 4 x 1 = 4 ==> 4 ZnS <==> **4 ZnS /maille**	**Pour ZnS wurtzite :** S^{2-} : 4x1/6 + 4x1/12 + 1x1 = 2 ; Zn^{2+} : 2x1/3 + 2x1/6 + 1x1 = 2 ==> 2 ZnS <==> **z = 2 motifs ZnS / maille.**
3. Masse volumique $\rho = (z\ M_{ZnS}) / (N\ V)$	
Pour ZnS blende: $\rho = \frac{z\ M_{ZnS}}{N\ a^3}$ $\rho = \frac{4 \times (65.37+32.06}{6,02\ 10^{23}.\ 5,40\ 10^{-24}}$ $\rho = 4,11\ g/cm^3$	**Pour ZnS wurtzite :** $\rho = \frac{z\ M_{ZnS}}{N\ a^2 c\sqrt{3}/2}$ $\rho = \frac{2 \times (65.37+32.06)}{6,02\ 10^{23}.\ (3,836)^2\ (6,277)^{-24}\sqrt{3}/2}$ $\rho = 4,05\ g/cm^3$
ρ (blinde) > ρ (wurtzite) ⇒ la blende est stable sous haute pression.	

EXERCICE III (03,5 points)

1. Cycle de Born-Haber pour déterminer l'énergie réticulaire E rét de ZnO :



$E\ rét\ (ZnO(s)) = \Delta H°_{for}(ZnO(s)) - [E_{fus}(Zn(s)) + E_{vap}(Zn(l)) + EI_1 + EI_2 + 1/2\ ED\ (O_2)) + AE]$

$= -83,5 - [1,6 + 27,46 + 223,5 + 414,5 + 1/2\ (118,4) + 151,5]$

$= -961,26$ Kcal / mol.

E rét (Zn O(s)) = - 961,26 Kcal / mol.

2.

- ✓ L'énergie réticulaire est l'énergie libérée lors de la formation d'un composé ionique, contenant une mole de groupements formulaires réels à partir de ses ions à l'état gazeux.

- ✓ $Erét. = Ecoul. + Erép. = -\dfrac{Z^+Z^-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \times M \times N + A\exp(-Kr)$

Cette fonction Erét = f(r) admet un minimum d'énergie (stabilité du cristal maximale) pour une distance r_0 appelée distance d'équilibre qui correspond à la distance entre les ions les plus proches à l'équilibre. Sa dérivée en ce point est nulle :

$$\frac{dErét}{dr} = 0 = \frac{Z^+Z^-e^2 \times M \times N}{r_0^2} + (-K)\,A\exp(-Kr)$$

$$\Longrightarrow \quad (K)\,A\exp(-Kr) = \frac{Z^+Z^-e^2\,M\,N}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2}$$

D'où: $$Erét = \frac{-Z^+Z^-e^2 \times M \times N}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\,(1 - 1/(k\,r_0))$$

avec : $r_0 = r(O^{2-}) + r(Zn^{2+}) = 1{,}98$ A° ; $Z^+ = 2$, $Z^- = 2$

$$(1 - 1/(k\,r_0)) = -\frac{4\pi\varepsilon_0}{e^2 N} \times \frac{r_0\,Erét}{Z^+Z^-M} = -\frac{1}{332} \times \frac{1{,}98\,(-961{,}26)}{4 \times 1{,}64} = 0{,}874$$

$\Longrightarrow$ **$(k\,r_0) = 7{,}93 \approx 8$**

Scanned by CamScanner